

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-010621
(43)Date of publication of application : 20.01.1982

(51)Int.Cl.

C08G 59/68
// H01L 23/30

(21)Application number : 55-084571

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.06.1980

(72)Inventor : HAYASE SHUJI
SANADA SHINICHI
SUZUKI SHIYUICHI
WADA MORIYASU

(54) CATALYST FOR POLYMERIZING EPOXY COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled catalyst having improved stability, compatibility with a resin composition, and high activity even at low temperature, capable of providing a polymer having improved electric properties by low-temperature curing, comprising a Si compound directly linked to a hydroxyl group and a multiple bond group and an organic Al compound.

CONSTITUTION: A catalyst for polymerizing an epoxy compound is prepared by feeding (A) an organosilicon compound (e.g., triphenylsilanol, etc.) having at least one silicon atom directly linked to at least one hydroxyl group and at least one group having a multiple bond and (B) an organic type aluminum compound[e.g., tris (acetylacetonato) aluminum, etc.] to a polymerizing pipe replaced by N₂ gas. An epoxy compound (e.g., cyclohexene oxide, etc.) is added to the catalyst and blended fully. The pipe is hermetically sealed and polymerization reaction is carried out, to give a polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫特許公報(B2)

昭57-57489

⑮Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和57年(1982)12月4日

C 08 G 59/68

6958-4 J

発明の数 1

(全10頁)

1

2

⑭エポキシ化合物重合用触媒

⑰特 願 昭55-84571

⑱出 願 昭55(1980)6月24日

⑲公 開 昭57-10621

⑳昭57(1982)1月20日

㉑発 明 者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

㉒発 明 者 真田信一

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

㉓発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

㉔発 明 者 和田守叶

川崎市幸区小向東芝町1番地東京
芝浦電気株式会社総合研究所内

㉕出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

㉖代 理 人 弁理士 津国肇

㉗引用文献

特 開 昭56-2319(JP,A)

㉘特許請求の範囲

1 (1) 水酸基少なくとも1個と多重結合を有する基少なくとも1個とが直結したケイ素原子を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物、及び

(2) 有機系アルミニウム化合物

から成ることを特徴とするエポキシ化合物重合用触媒。

発明の詳細な説明

本発明は、エポキシ化合物重合用触媒に関する。

従来、エポキシ化合物の重合、硬化に使用される触媒としては、(1)有機金属化合物(例えば、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等)、(2)ルイス酸(例えば、 SnCl_4 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、

BF_3 等)、(3)ホウ素錯体又はオニウムイオン錯塩(例えば、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、 $\text{BF}_4 \cdot \text{OEt}_3$ 、 $\text{PF}_6 \cdot \text{SPh}_3$ 等)、(4)金属アルコラート(例えば、 Al(OR)_3 、 Fe(OR)_3 等、Rはアルキル基を意味する)などが知られている。

しかし、これらの触媒には、それぞれ次のような欠点があつた。(1)の有機金属化合物は、高活性で高分子量の重合体が得られる反面、空气中で不安定で取扱いに十分な注意を要し、樹脂組成物の触媒としては、使用し難い。(2)のルイス酸及び(3)の錯体・錯塩は重合体の収率は高いが、高分子量のものが得られない。また、(4)の金属アルコラートにおいても樹脂組成物の安定性が悪い欠点がある。更に、上記(2)~(4)の触媒に共通する欠点として、エポキシ樹脂組成物の硬化触媒として使用した場合に、他の材料、即ちエポキシ樹脂、硬化剤、充填材、などとの相溶性が悪く、特に無溶媒ワニスで調製する場合に障害となつた。また、これらの触媒を用いた場合、樹脂硬化物の電気特性(特に高温における誘電正接など)を良好なものとするためには150~180℃程度の高温キュアが必要であつた。

本発明は、これらの欠点を解消するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、(1)所要の分子量の重合体を高収率で得られる、(2)空气中で安定性が高く、しかも従来の触媒に比し比較的低温で高い触媒能を示す、(3)樹脂組成物を調製した場合に他の材料との相溶性がよく、(4)比較的低温における硬化でも、優れた電気特性の樹脂硬化物を得ることができ、などの特長を有するエポキシ化合物重合用触媒を提供することにある。

上記目的を達成するものとして見出された本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、

(1) 水酸基少なくとも1個と多重結合を有する基(以下、「多重結合基」と略称する)少なくとも1個とが直結したケイ素原子を少なくとも1

3

個有する有機ケイ素化合物、及び

(2) 有機系アルミニウム化合物

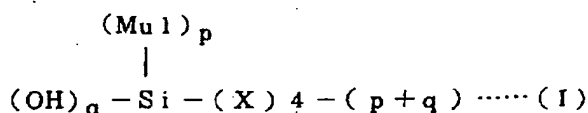
から成ることを特徴とするものである。

上記触媒の2成分の配合割合は、(2)の有機アルミニウム化合物1モル当り、水酸基少なくとも1個と多重結合基少なくとも1個とが直結したケイ素原子が1個原子以上、更には1～5個原子に相当するように、(1)の有機ケイ素化合物を配合することが好ましい。

更に詳細に説明すると、(1)の有機ケイ素化合物が有する「多重結合を有する基」とは、例えば、ビニル基、プロペニル基、1-もしくは2-ブテニル基、1-もしくは2-ペンテニル基等の炭素原子数1～5個のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、1-もしくは2-ブチニル基、1-もしくは2-ペンチニル基等の炭素原子数1～5個のアルキニル基；フェニル基、トリル基、パラニトロフェニル、パラメトキシフェニル等のアリール基；アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基、などである。

本発明に用いる有機ケイ素化合物をより具体的に表すと、次のようなオルガノシラン及びオルガノポリシロキサンが該当する。

オルガノシランは、一般式(I)



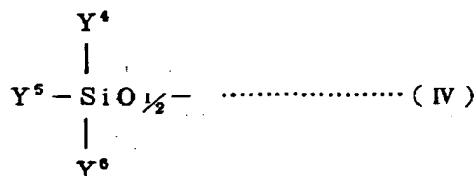
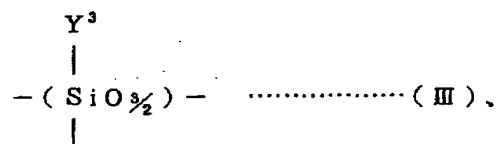
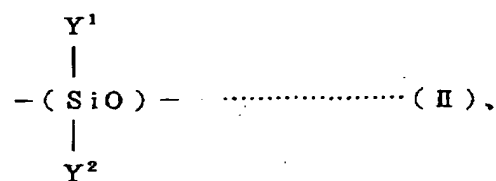
[上式中、Mulは多重結合基を、Xは置換もしくは非置換の炭素原子数1～5個のアルキル基(但し、置換基は重合反応に関与しない不活性なもの)、アラキル基(重合反応に関与しない置換基を有していてもよい)を表わす。p及びqは1～3の整数で、p+qは4以下である。]で表

わされる。
上記のオルガノシランのうち、本発明にとつてより好ましいものとしては、例えば、トリフェニルシラノール、ジフェニルビニルシラノール、フェニルジビニルシラノール、ジフェニルシランジオール、トリパラニトロフェニルシラノール、2-ブテニルジフェニルシラノール、ジ(2-ペンテニル)フェニルシラノール、トリフルオロアセ

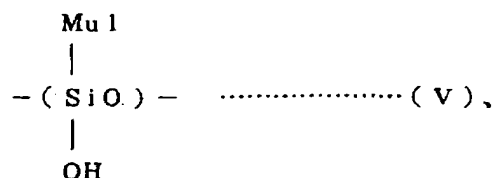
4

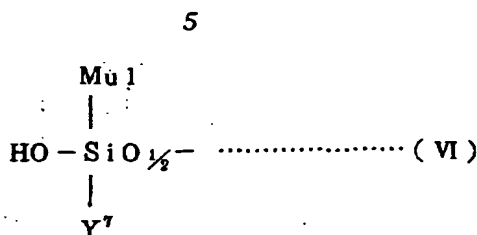
チルフェニルシランジオール、ジフェニルベンゾイルシラノール、ジフェニルプロピルシラノール、ジフェニルブチルシラノール、フェニルビニルプロピルシラノール、3-クロルプロピルジフェニルシラノール、をあげることができる。

また、オルガノシロキサンは、下記の式(II)で表わされる二官能性単位及び/又は式(III)で表わされる三官能性単位から成り、そのオルガノシロキサン鎖の末端が、式(IV)で表わされる一官能性単位により封じられたものであつて、



[上式中、Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵及びY⁶は同一でも異なつてもよく、水酸基；多重結合基；又は置換もしくは非置換の炭素原子数1～5個のアルキル基(ただし、置換基は重合反応に関与しない不活性なもの)である。]特に、下記の式(V)で表わされる二官能性単位及び式(VI)で表わされる一官能性単位のうち少なくとも一つを含むものである。



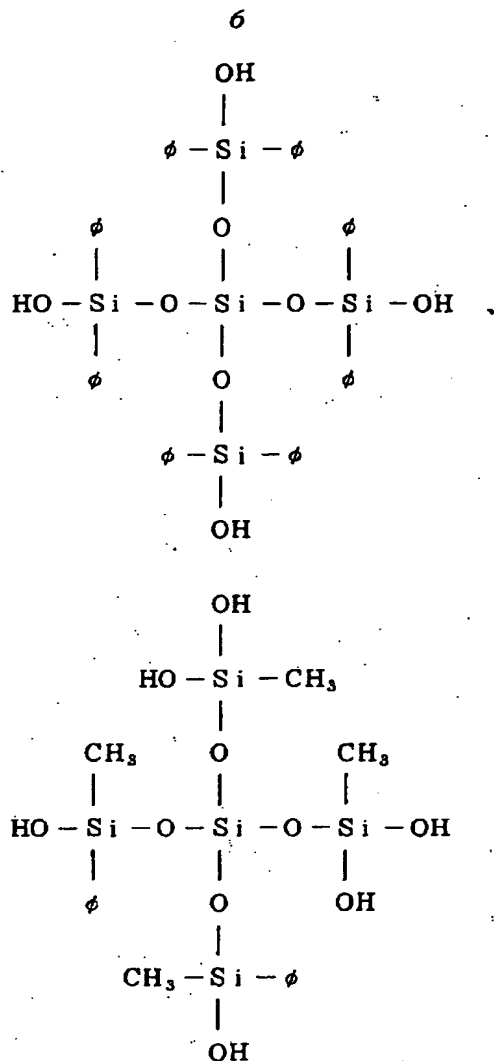
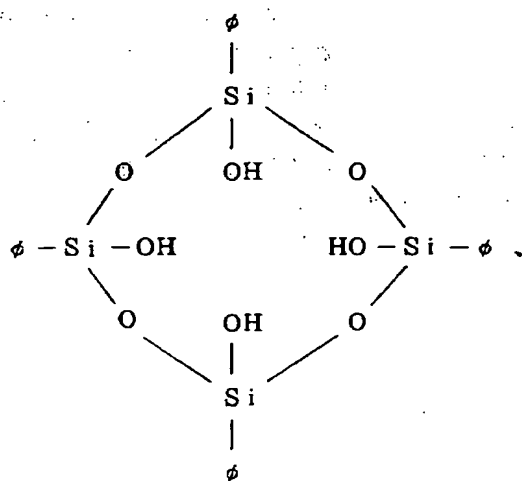


(上式中、Mu1 は前記と同じ意味を表わし、 Y^7 は前記 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^6$ と同じ意味を表わす。)

上記オルガノシロキサンのうち、重合度50以下で、式(V)又は式(VI)で表わされるシロキサン単位当量(平均分子量÷1分子中に含まれる式(V)および式(VI)のシロキサン単位の平均の数)が700以下であるものが本発明に適する。

上述のごときオルガノシラン及びオルガノシロキサンのうち、本発明にとってより好ましいもの15としては、例えば

1・3-ジヒドロキシ-1・3-ジメチル-1・3-ジフェニルジシロキサン、1・5-ジヒドロキシ-1・3・5-トリメチル-1・3・5-トリフェニルトリシロキサン、1・7-ジヒドロキシ-1・3・5・7-テトラメチル-1・3・5・7-テトラフェニルテトラシロキサン、1・3-ジヒドロキシテトラフェニルジシロキサン、1・5-ジヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン、1・7-ジヒドロキシオクタフェニルテトラシロキサン、1・5-ジヒドロキシ-3・3-ジメチル-1・1・5・5-テトラフェニルトリシロキサン、1・5-ジヒドロキシ-3-メチル-1・1・3・5・5-ペンタフェニルトリシロキサン、1・5-ジヒドロキシヘキサ(p-ニトロフェニル)トリシロキサン、



(ϕ :フェニル)があげられる。

本発明の触媒の他の成分である有機系アルミニウム化合物としては、有機基として炭素原子数1~5個のアルキル基；炭素原子数1~5個のハロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などの炭素原子数1~5個のアルコキシル基；アセトキシ基、ステアロイル基、ブチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、イソプロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基等のアリールオキシ基などを有するもの、及びアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ペンタフルオロアセチルアセトン、エチルアセトアセテート、サリチルアルデヒド、ジエチルマロネートなどを配位子として有するアルミニウム錯体などがあげられる。

7

本発明の触媒は、上述した有機ケイ素化合物の1種又は2種以上と、有機系アルミニウム化合物の1種又は2種以上とを所定の割合で配合することにより調製される。もつとも、これら2成分を予め配合せずに、使用に際して別々に反応系に添加することも、実質的には本発明の触媒の一使用態様であることは言うまでもない。

上記のようにして得られた本発明の触媒は、空気中でも常温では安定であり、取扱い、保存に特別の注意、容器を要しないため、極めて作業性に優れている。

本発明の触媒は、エポキシ化合物を重合または硬化させポリエーテル構造を有する化合物を製造する場合、硬化剤例えば酸無水物、ノボラック樹脂等をも使用してコウポリマーを製造する場合のいずれにも使用することができる。

本発明の触媒の使用により重合されるエポキシ化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、2・3-ブテンオキシド、1・2-ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド等の単官能性エポキシ化合物；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアネート、ヒダントインエポキシ樹脂のような含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコール-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトール-ポリグリシジルエーテル等の脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族、脂肪族もしくは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によつて得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、o-アリルフェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物、ジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの多官能性エポキシ化合物があげられる。

8

本発明の触媒を使用した場合のエポキシ化合物の反応条件は、エポキシ化合物の種類により一概には言えないが、一般に、エポキシ化合物100重量部当り0.001~10重量部好ましくは0.01~5重量部添加する。本発明の触媒は約30℃という比較的低い温度以上で高活性を示すため、反応温度は通常約30~200℃で十分であり、好ましくは80~180℃である。重合・硬化反応は、従来の有機金属化合物系触媒のように特に密閉系で行う必要はなく、空気中で十分である。

本発明のエポキシ化合物重合用触媒は、上述のように常温では空気中でも安定で取扱い易く、長期の貯蔵も可能である一方、比較的低温で高活性を示すとの利点があるほか、次のような優れた効果を奏することが確認された。即ち、所要の分子量を有するエポキシ重合体が高収率で得られ、エポキシ樹脂絶縁材料などに採用した場合には良好な電気的特性を有する樹脂硬化物が得られる。該樹脂硬化物の電気特性は、硬化温度が比較的低いにも拘らず良好である。更に、樹脂組成物を調製する場合には他の材料との相溶性が良く、特に無溶剤ワニス調製する場合に都合がよい。

実施例 1

シクロヘキセンオキシド20cc、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム0.05g、トリフェニルシラノール0.04gを、N₂ガスで置換したガラス製重合管に入れて十分に混合し、N₂ガス置換の状態で封管後、40℃に15時間静置した。次いで、未反応モノマーを常温・減圧下で留去したところ、白色固体の重合体を収率80%で得ることができた。この重合体の分子量をGPCで測定したところ約4000~5000であつた。

実施例2~6、比較例1~3

表1記載のごときエポキシ化合物、触媒、反応条件を用いたほかは実施例1と同様にしてエポキシ化合物を処理した。反応生成物の性状(分子量、収率など)を同表に併せ示した。

表 1

	エポキシ化合物	触 媒	反応温度、時間	生成物の性状
実施例 1	シクロヘキセンオキシド 20 cc	トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 0.05 g トリフェニルシラノール 0.04 g	40℃×15hr	白色固体の重合体 収率80%、MW: 約4000~5000
" 2	"	トリス(ビバロイルトリフルオロアセチルアセトナト)アルミニウム 0.05 g トリフェニルシラノール 0.04 g	40℃×20hr	白色固体 収率94%、MW: 約4000~5000
" 3	"	トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 0.05 g ジフェニルビニルシラノール 0.04 g	40℃×10hr	白色固体 収率50%
" 4	"	トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 0.05 g ジフェニルメチルシラノール 0.30 g	40℃×10hr	白色固体 収率45%
" 5	"	ジ(2-ベンテニル)フェニルシラノール 0.10 g トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 0.05 g	40℃×10hr	白色固体 収率60%
" 6	"	ジイソプロポキシアセチルアセトナトアルミニウム 0.05 g トリフェニルシラノール 0.07 g	40℃×5hr	白色固体 収率80%
比較例 1	"	トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム 0.1 g	40℃×70hr	収率0%
" 2	"	BF ₃ ・OEt ₂ 0.1 g	40℃×48hr	液状ポリマー 収率80%、MW: 800
" 3	シクロヘキセンオキシド 2 cc	BF ₄ ・OEt ₃ 0.1 g	40℃×15hr	液状ポリマー 収率50%

実施例 7

脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221(商品名、チツソ(株)製;エポキシ当量140、)100gにトリス(アセチルアセトナト)アルミ

ニウム0.5gとトリフェニルシラノール0.5gを加え、空气中で、130℃×10時間の硬化処理を施して厚さ1mmの樹脂板を作成した。この樹脂板は十分な機械的強度を有し、tan δは200℃

11

で1.4%であつた。

比較例 4

脂環式エポキシ樹脂チツソノックス221、
100gにBF₃・モノエタノールアミン錯体1g
を加え、空气中で、150℃×15時間の硬化処
理を施して厚さ1mmの樹脂板を作成した。この樹
脂板のtan δは、150℃で7%であつた。

実施例 8

ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート
828（商品名、シェル社製；エポキシ当量
190）100gと、ビスフェノールF型エポキ
シ樹脂エピクロル830（商品名、大日本インキ
（株）製）30gとを混合し、これにジフェニルビ
ニルシラノール1.5gとトリス（アセチルアセトナ
ト）アルミニウム1.5gを添加混合し、空气中で
150℃×20時間の硬化処理を施して厚さ1mm
の透明な樹脂板を作成した。この樹脂板のtan δ
は、180℃で6%であつた。

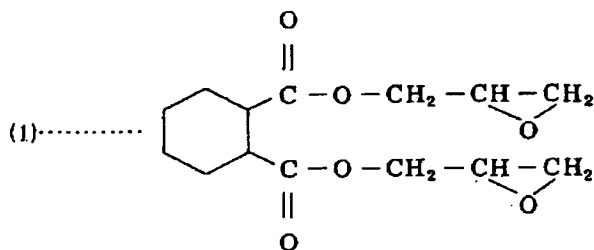
比較例 5

触媒として、ジフェニルビニルシラノール及び
トリス（アセチルアセトナト）アルミニウムの代
りにBF₃・モノエチルアミン3gを用いたほかは、
実施例8と同様にして樹脂板を作成した。この樹
脂板のtan δは110℃において過大のため測定
不能であつた。

実施例9～11；比較例6～8

○エポキシ樹脂：エピコート828、同1001※

- ※（商品名、シェル化学社製；ビスフェノールA
型、エポキシ当量500、分子量900）、同
152（フェノールノボラック型、エポキシ当
量172～179）、シヨードイン540（商
品名、昭和電工（株）製；式(1)のエポキシ化合物）。
- アルミニウム錯体：トリス（アセチルアセトナ
ト）アルミニウム。
- 有機ケイ素化合物：②ジフェニルビニルシラノ
ール、⑥トリフェニルシラノール、④1・5－
ジヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン。
- BF₃錯体：④BF₃・モノエチルアミン、⑥
BF₃・ピペリジン。



上記の材料を表2に示した組成（重量部）に配
合して、実施例9～11、比較例6～8のエポキ
シ樹脂組成物を調製した。それらのゲル化時間
25（200℃）および、160℃13時間で硬化さ
せた場合の硬化樹脂板のtan δ値を測定し結果も
表2に示した。

表

2

（重量部）

		実 施 例			比 較 例		
		9	10	11	6	7	8
エポキシ樹脂	エピコート828	60	40	40	70	70	30
	“ 1001	40		60	30	20	70
	“ 152		30				
	シヨードイン540		30			10	
Al 錯体	トリス（アセチルアセ トナト）アルミニウム	2	3	2			
有機ケイ素化 合物	②		3				
	⑥			2			
	③	3					
BF ₃ 錯体	④					3	
	⑥				3		3
ゲル化時間（分）（200℃）		7	2	10	29	1	32
tan δ（%、180℃）		5.1	6.2	4.9	測定不能	測定不能	測定不能

13

14

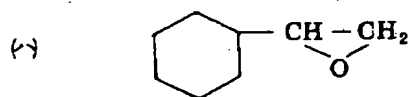
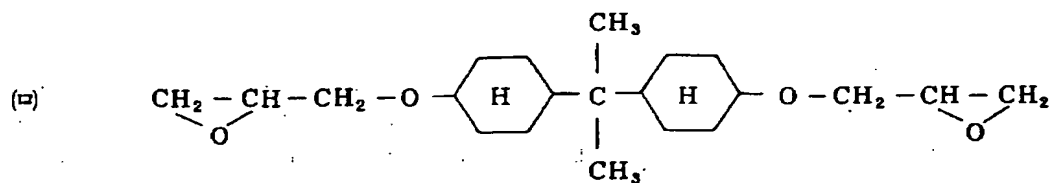
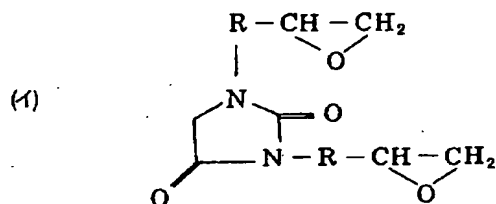
実施例12～16；比較例9、10

○エポキシ樹脂：CY-350（商品名、チバガイギー社；式(イ)のヒダントイン系エポキシ化合物）、エピクロン830（商品名、大日本インキ（株）；ビスフェノールF型）、エビコート828、式(ロ)の水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、チッソノックス206（商品名、チッソ（株）製、式(ハ)の脂環式エポキシ樹脂）。

※ ツン（株）製、式(ハ)の脂環式エポキシ樹脂）。

○アルミニウム錯体：トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム（ $Al(acac)_3$ ）。

○有機ケイ素化合物：④ジフェニルビニルシラノール、⑤トリフェニルシラノール、⑥ジフェニルベンゾイルシラノール。

○ BF_3 錯体： $BF_3 \cdot$ モノエチルアミン。

上記材料を用いて表3に示すごとく配合（重量部）し、実施例12～16、比較例9、10の樹脂組成物を調製した。それらのゲル化時間（200℃）、160℃、13時間で硬化させた場合の硬さ

☆化樹脂板の $\tan \delta$ 値および熱変形温度（DIN 53458による）を測定した。その結果も表3に併せ示した。

表 3

		実 施 例					比 較 例	
		12	13	14	15	16	9	10
エポキシ樹脂	CY-350	20	70		30		20	20
	エピクロン830	30		30	30		30	30
	式(ロ)の化合物					40		
	エビコート828	30		40	40	40	30	30
	チッソノックス206	20	30	30		20	20	20
Al化合物	$Al(acac)_3$	2	2	2	2	2	2	

15

16

		実 施 例					比 較 例	
		1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	9	1 0
有機ケイ素化合物	㉔			2				
	㉕	2	2					
	㉖				2			
BF ₃ 錯体	BF ₃ ・モノエチルアミン							3
ゲル化時間(200℃)		3分	1分	1.5分	5分	4分	20分以上	1分
tan δ(%, 180℃)		4.7	3.5	4.9	5.0	4.6	—*	測定不能
熱変形温度(℃)		157	182	152	147	141	—*	140

* 硬化不十分

実施例17~20; 比較例11、12

○エポキシ化合物: エピコート828、エピコート1001、ビスフェノールF。

○酸無水物系硬化剤: エピクロンB-570(商20品名、大日本インキ(株); 下記式(=)の化合物)。

○有機ケイ素化合物: ジフェニルシランジオール。

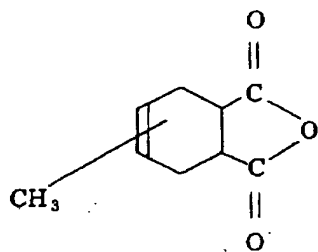
○有機系アルミニウム化合物: ㉔アルミニウムイソプロポキシド、㉕アルミニウムステアレート、

㉖トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム。25

○BF₃・モノエチルアミン

上記の材料を表4に示す組成(重量部)に配合し、実施例17~20、比較例11、12の樹脂組成物を調製した。160℃、13時間で硬化させて得た硬化樹脂板の180℃におけるtan δ値および熱変形温度(DIN 53458による)を測定した。結果を同表に示した。

(=)



30

17

18

表

4

		実 施 例				比 較 例	
		17	18	19	20	11	12
エビコート828		60	50	40	70	30	30
" 1001		40	50	20	30	30	30
エビクロンB-570				40		40	40
ビスフェノールF					20		
有機A1化合物	㉑	1					
	㉒		2				
	㉓			1	1		1
ジフェニルシランジオール		3	3	1	1		
BF ₃ ・モノエチルアミン						2	
tan δ (%, 180℃)		4.9	5.2	4.3	5.5	測定不能	7.2
熱変形温度(℃)		93	91	132	87	120	125

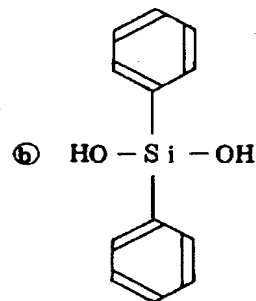
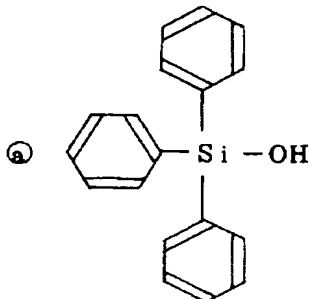
実施例21、22；比較例13

本発明の触媒（実施例21、22）と；本発明の触媒の構成要件の一つである水酸基と多重結合基とが直結したケイ素原子を有する有機ケイ素化合物の代わりに、ケイ素原子に直結した多重結合基を持たない有機ケイ素化合物を用いた触媒（比較例13）との触媒活性を比較した。

○エポキシ化合物：脂環式エポキシ樹脂チツソノツクス221（商品名、チツソ（株）製）。 30

○有機系アルミニウム化合物：トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム。

○有機ケイ素化合物：



㉓ シラノール基を有するポリシロキサン化合物 SH 6018（商品名、トーレシリコン（株）製）。

上記材料を表5に示す組成（重量部）に配合し、実施例21、22及び比較例13の樹脂組成物を調製した。100℃において硬化させて、それぞれのゲル化時間を測定した。結果を同表に示した。

40

19

20

表 5

		実 施 例		比 較 例
		2 1	2 2	1 3
エポキシ化合物		1 0 0	1 0 0	1 0 0
有機系Al 化合物		0.1	0.1	0.1
有機ケイ素化合物	㉔	0.1		
	㉕		0.1	
	㉖			0.1
ゲル化時間(分)		1	1	1 0

本発明の触媒は、強力な触媒活性を有し、速硬化を要する部分の硬化に用いるのに最適である。